

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-70708

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 08 F 10/06  
4/658

識別記号

MFG

庁内整理番号

8721-4 J

⑬ 公開 平成2年(1990)3月9日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全12頁)

⑭ 発明の名称 ポリプロピレンの製造方法

⑮ 特 願 平1-146528

⑯ 出 願 平1(1989)6月8日

優先権主張 ⑰ 1988年6月9日 ⑱ 西ドイツ(DE) ⑲ P38 19 577.1

⑳ 発 明 者 ミヒヤエル・シュレッツ ドイツ連邦共和国、フランクフルト・アム・マイン 71、  
ク ラウエンターレル・ウエーク、32  
㉑ 発 明 者 フォルケル・ドーレ ドイツ連邦共和国、ケルクハイム/タウヌス、ハツテルス  
ハイメル・ストラーセ、15  
㉒ 出 願 人 ヘキスト・アクチエン ドイツ連邦共和国、フランクフルト・アム・マイン (番地  
ゲゼルシャフト 無し)  
㉓ 代 理 人 弁理士 江崎 光好 外1名

明細書

1. 発明の名称 ポリプロピレンの製造方法

2. 特許請求の範囲

1) マグネシウムハロゲン化合物を最初に少なくとも一つの電子供与体とそしてその後 式



[式中、R<sup>1</sup>は炭素原子数 2~10のアルキル基を、X はハロゲン原子を意味しそして n は 0 ~4 の数である。]

で表される四価のチタン化合物と芳香族カルボン酸のエステルの存在下に反応させることによって得られる遷移金属成分 (成分A)、ハロゲン不含のアルミニウム有機化合物 (成分B) および立体調整剤としての有機珪素化合物 (成分C) より成る触媒の存在下に、懸濁状態でまたは気相での40~100 °Cの温度および 1~49 barの圧力でのプロピレンの単独重合またはプロピレンと炭素原子数 4~10の1-オレフィンとの共重合によってポリプロピレンを製造するに当たって、重合を、Si-O-C- 結合を持つ二種類の互いに異

なる有機珪素化合物を立体調整剤 (成分 C および D) として含有することを特徴とする、上記ポリプロピレンの製造方法。

2) 成分 C としてシクロヘキシルメチルジメトキシシランを使用しそして成分 D としてフェニルトリエトキシシランを用いる請求項 1 に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

[発明の利用分野]

本発明は狭い分子量分布および良好な加工性を有するポリプロピレンの製造方法に関する。

[従来技術]

良好なアイソタクチック性および高い収率を持つポリプロピレンが得られる触媒系は公知である (ドイツ特許出願公開第3,241,999 号明細書参照)。この触媒系は以下の成分 (A)、(B) および (C) より成る:

(A) マグネシウム、チタン、ハロゲンおよびエステルを含有する固体成分; 但しこの成分は少なくとも一種の電子供与体 (D) の存在下

に (i) マグネシウム化合物の溶液を (ii) 液状のチタン化合物と接触させることによって得られそしてこの固体生成物(A)の形成の間または形成の後でエステル(E)と接触させる。

(B) 周期律表第Ⅰ～Ⅲ族の金属の有機金属化合物および

(C) Si-O-C-結合またはSi-N-C結合を含有する有機珪素化合物。

しかしながらこの触媒を用いて得られる重合体は、その分子量分布の為に、重合に続く加工段階、例えば熱分解によって補正しなければならない、多くの加工法、例えば射出成形にとって不利な流動性を有している。

更に、塩化マグネシウム無水物をエステル、エーテルまたはアルゴキシシラン化合物、チタンハロゲン化合物および有機アルミニウム化合物との反応によって得られる触媒系も公知である(特公昭(JP)58-6579参照)。この触媒によって得られるポリプロピレンの分子量分布は狭い

が、そのアイソタクチック性が未だ不十分である。

マグネシウム、チタン、珪素およびアルミニウムの化合物から製造される他の触媒は狭い分子量分布および良好なアイソタクチック性を有するポリオレフィンをもたらす(特公昭(JP)62-179,511参照)。

更に、塩化マグネシウム、四塩化チタンおよび電子供与体、助触媒としてのトリアルキルアルミニウムおよび追加的な二種類の異なる立体調整剤より成る固体を含有する触媒系も公知である(ヨーロッパ特許出願公開第155,716号明細書参照)。この触媒系は許容し得る重合活性を有するが、立体特異性が満足なものでない。

[発明が解決しようとする課題]

それ故に本発明の課題は狭い分子量分布および高いアイソタクチック性を持つ高收率でポリプロピレンをもたらす触媒系を見出すことである。

[発明の構成]

本発明者は、ハロゲン化マグネシウム、チタン化合物、トリアルキルアルミニウムおよび立体調整剤としての二種類の異なる有機珪素化合物を基材とする触媒系が上記の課題を達成し得ることを見出した。

それ故に本発明は、マグネシウムハロゲン化合物を最初に少なくとも一つの電子供与体としてその後式



[式中、R'は炭素原子数2～10のアルキル基を、Xはハロゲン原子を意味しそしてnは0～4の数である。]

で表される四価のチタン化合物と芳香族カルボン酸のエステルの存在下に反応させることによって得られる遷移金属成分(成分A)、ハロゲン不含有のアルミニウム有機化合物(成分B)および立体調整剤としての有機珪素化合物(成分C)より成る触媒の存在下に、懸濁状態でまたは気相での40～100℃の温度および1～49 barの圧力でのプロピレンの単独重合またはプロピレンと

炭素原子数4～10の1-オレフィンとの共重合によってポリプロピレンを製造するに当たって、重合を、Si-O-C-結合を持つ二種類の互いに異なる有機珪素化合物を立体調整剤(成分CおよびD)として含有することの特徴とする、上記ポリプロピレンの製造方法に関する。

成分(A)の製造の為に、ハロゲン化マグネシウム無水物、例えば塩化マグネシウムまたは臭化マグネシウム、特に塩化マグネシウムを使用する。

ハロゲン化マグネシウムと電子供与体との反応の生成物は、不活性溶剤の存在下に自体公知の方法で、例えばハロゲン化マグネシウムを反応成分の溶液中で加熱することによってまたはMgハロゲン化合物を液状共反応成分中に懸濁させることによって製造される。

用いるハロゲン化マグネシウムと電子供与体化合物とのモル比は2:1より大きい。(3～15):1のモル比が有利であり、(4.5～8):1のモル比が特に有利である。

使用する電子供与体化合物は、炭素原子数 1~20 のモノカルボン酸エステル、炭素原子数 1~20 の脂肪族カルボン酸、炭素原子数 4~20 の無水カルボン酸、炭素原子数 3~20 のケトン類、炭素原子数 2~16 の脂肪族エーテル類、炭素原子数 3~20 の脂肪族カルボナート類、炭素原子数 3~20 のアルコキシ基を持つアルコール類、炭素原子数 3~20 のアリールオキシ基を持つアルコール類、有機基の炭素原子数が 1~10 の Si-O-C 結合含有の有機珪素化合物および有機基の炭素原子数が 1~10 の P-O-C 結合含有の有機リン化合物がある。

適する電子供与体の例にはメチルペンタノール、2-エチルヘキサノール、2-エチルヘキサン酸および無水フタル酸がある。

攪拌機、加熱装置および保護ガス供給装置を備えた反応器を反応に使用する。最初に導入する反応媒体は重合にも使用される分散剤が有利である。適する分散剤には脂肪族または脂環式炭化水素、例えばブタン、ペンタン、

ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、イソオクタンおよび芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエンおよびキシレンがある。酸素、硫黄化合物および湿気を注意深く除いた石油留分および水素化ジゼル油留分も使用することができる。分散剤は二重結合を含有してはならない。反応は 0~200 °C、特に 30~150 °C の温度で実施する。

反応成分の反応性に依存して、反応時間は 0.5~5 時間、特に 1~3 時間である。得られる溶液を次いで冷却する。

この方法で得られる錯塩を、式  $TiX_n(OR^1)_4-n$  (式中、 $R^1$  は炭素原子数 2~10 のアルキル基を、 $X$  はハロゲン原子、特に塩素原子を意味しそして  $n$  は 0~4、特に 2~4 の数である。) で表される四価のチタン化合物と直接的に反応させる。この化合物の数種の混合物を使用することができる。

有利な化合物の例には、 $TiCl_4$ 、 $TiCl_3(OEt)$ 、

$TiCl_3(O-iPr)$ 、 $TiCl_3(OEt)_2$ 、 $TiCl_3(O-iPr)_2$ 、 $TiCl_3(O-CH_2C_6H_5)_2$ 、 $TiCl_3(O-iBu)_3$ 、 $Ti(OEt)_4$ 、 $Ti(O-Pr)_4$ 、または  $Ti(O-iPr)_4$  がある。

非常に特に有利な化合物は  $TiCl_4$ 、 $TiCl_3(OEt)_2$ 、 $Ti(OEt)_4$ 、またはこれら化合物の混合物である。

上記の反応においてチタン化合物は、錯塩中のマグネシウムの一つのグラム原子を基準として 0.1~2 モル、特に 0.8~1.8 モル使用する。

反応温度は 30~150 °C、特に 60~120 °C であり、反応時間は 30 分から数時間まで、特に 1~5 時間である。

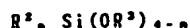
反応はポリヒドロキシ化合物のエステル、特に炭素原子数 6~16 の芳香族ポリヒドロキシ化合物と炭素原子数 1~12 の脂肪族カルボン酸とのエステルの存在下に実施する。この種の有利な化合物はフタル酸と炭素原子数 1~10 の脂肪族、または芳香族アルコールとのジエステル、例えばジエチルフタレートまたはジイソブチルフタレートである。

この方法で製造される触媒成分(A)から、不活性化炭化水素にて 0~100 °C、特に 10~50 °C の温度で繰り返し洗浄することによって可溶性の不純物、例えば金属またはハロゲン化合物を最後に分離する。

適するハロゲン不含の有機アルミニウム化合物(成分B)は、特に式  $AlR_3$  (式中、 $R$  は炭素原子数 1~10 のアルキル基を意味する) で表される分岐した無置換のアルキルアルミニウム化合物、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムおよびトリジイソブチルアルミニウムがある。

別の適する化合物には、トリイソブチルアルミニウムまたはジイソブチルアルミニウム-ヒドリドとイソブレンとの反応の生成物がある。このものはイソブレンアルミニウムの名称で市販されている。トリエチルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムが特に適している。

触媒成分(C)および(D)は式



[式中、 $R^2$ は炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数5~12のシクロアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基、炭素原子数1~10のアルケニル基、炭素原子数1~10のハロアルキル基または炭素原子数1~10のアミノ基を意味し、 $R^3$ は炭素原子数1~10のアルキル、炭素原子数5~12のシクロアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基、炭素原子数1~10のアルケニル基または炭素原子数2~16のアルコキシアルキル基を意味し、そしてnは整数を意味しそして $R^2$ 基または(4-n)個の $OR^3$ 基は互いに同じでも異なってもよい。

メトキシシラン、ジブチルジエトキシシラン、ジ-i-ブチルジメトキシシラン、ジ-i-ブチルジエトキシシラン、ジ-l-ブチルジメトキシシラン、ジ-l-ブチルジエトキシシラン、i-ブチルトリメトキシシラン、i-ブチルトリエトキシシラン、ジ-p-トルイルジメトキシシラン、ジ-p-トルイルジエトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、エチルシリケート、ブチルシリケート、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリルオキシシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシシランおよびフェニル-ジエトキシエチルアミノシランがある。

これらの内、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、シクロヘキシルメチル

化合物(C)および(D)の例は、有機珪素化合物、例えばトリメチルメトキシシラン、トリメトキシエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロビルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロビルトリエトキシシラン、クロロプロビルトリエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、ジ-n-オクチルジメトキシシラン、ジ-n-オクチルジエトキシシラン、i-オクチルトリメトキシシラン、i-オクチルトリエトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、ジブチルジ

ジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、エチルシリケート、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランおよびメチルフェニルジメトキシシランが殊に有利である。

ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシランおよびフェニルトリエトキシシランが特に有利である。

成分(D)は成分(C)と常に相違している。

成分(A)は不活性の炭化水素中に懸濁した状態または懸濁剤の除去後に乾燥した状態でプロピレンを重合するのに使用する。プロピレンとエチレンおよび/または炭素原子数4~10で一つ以上の二重結合を持つ1-オレフィン、例えば1-ブテン、イソブテン、1-ヘキセンまたは1,3-ブタジエンとの共重合も同様に可能である。

本発明の方法は、気相、液状単量体中または不活性で且つ反応温度、大気圧のもとで液体である溶剤中で一段階または数段階で実施することができる。この反応は連続的にもまたはバッチ法でも実施することができる。重合は液状単量体中で実施するのが有利である。

触媒濃度はプロピレン重合にとって慣用の水準を選択する。それ故に成分 A の濃度は、チタンを基準として  $0.001 \sim 1 \text{ mmol/dm}^3$ 、殊に  $0.001 \sim 0.1 \text{ mmol/dm}^3$  である。

成分 (B) は  $0.001 \sim 5 \text{ mmol/dm}^3$ 、特に  $0.1 \sim 5 \text{ mmol/dm}^3$  の濃度で導入し、成分 (C) は  $0.003 \sim 2 \text{ mmol/dm}^3$ 、特に  $0.03 \sim 1.2 \text{ mmol/dm}^3$  の濃度でそして成分 (D) は  $0.003 \sim 2 \text{ mmol/dm}^3$ 、特に  $0.03 \sim 1.2 \text{ mmol/dm}^3$  の濃度で最初に導入する。成分 (C) と (D) とのモル比はここでは  $1 : 99 \sim 99 : 1$  の広い範囲で変えることができる。 $20 : 80 \sim 80 : 20$  のモル比が特に好ましい。重合は液状のプロピレン、固体触媒成分を不活性懸濁剤に懸濁させた懸濁液および他の液状触媒成分を通

重合を実施した後に、製造された重合体を懸濁剤および他の可溶性反応生成物から分離する。これは、この目的に適する耐圧装置中で、例えば耐圧式フィルター、沈澱塔、遠心分離機またはデカンター中での濾過、デカンテーションまたは遠心分離段階によって行うことができる。可溶性反応生成物を完全に除く為には、この分離よりも前に、懸濁物を新鮮な液状プロピレンで向流洗浄に委ねる洗浄段階を先行させてもよい。同様に洗浄および分離は、両方の仕事が例えば向流原理で運転される洗浄および沈澱塔で実施される単一の装置において実施することもできる。この場合には、重合体粉末を実質的に純粋な懸濁剤中に懸濁させた非常に濃厚な懸濁物を塔の下端から引き出される。

本発明に従って用いる触媒が非常に高い活性の結果として、一般に触媒残留物を除く必要がない。しかしながら触媒残留物が極めて僅しか含まれないことを望む場合には、第二の重合段階と分離との間に更に、有機アルミニウム化

当な反応容器にポンプ供給することによって実施する。この反応容器はオートクレーブ、慣用の反応器または巻型の管状反応器であり、通例の如く組み込み型攪拌機または循環式ポンプによって充分な攪拌を保证する。

反応熱はジャケットでの冷却、容器中に組み込まれた内部冷却手段または蒸発冷却によって行う。

単量体並びに懸濁剤として使用される液状プロピレン自体は、色々な量の低沸点の溶解した不活性成分、例えばプロパンまたは窒素を含有していてもよい。これらはこの方法で製造される生成物に影響を及ぼさない。

$40 \sim 100^\circ\text{C}$  の反応温度、特に  $50 \sim 75^\circ\text{C}$  の反応温度を維持する。圧力は  $1 \sim 49 \text{ bar}$ 、殊に  $20 \sim 35 \text{ bar}$  である。

重合体に望まれる分子量の調整は反応混合物に水素を添加することによって行う。添加される量は、製造される生成物が  $0.05 \sim 5000 \text{ g/10 分}$  の熔融流動指数 MFI 230/5 を有している。

化合物を分解しそして同時に錯塩の重合体中に含まれるハロゲン化マグネシウムに錯塩形成作用をする水素酸の化合物の添加によって  $50 \sim 80^\circ\text{C}$ 、殊に  $60 \sim 70^\circ\text{C}$  の温度で行う触媒残留物の改善された除去が行われる容器を連結する。この種の化合物としては例えば高級脂肪族カルボン酸、例えば 2-エチルヘキサン酸が適している。

液状成分の分離後に得られるプロピレンで濡った重合体粉末を今度は完全に乾燥する。

従って、本発明の方法は高い活性触媒収率および高いアイソタクチック性を持つプロピレン単独重合体および共重合体を製造することを可能とし、触媒成分 (C) および (D) の適切な選択およびその濃度比によって重合体の分子量分布を調整することを可能とする。

以下の実施例に従って製造される重合体の性質は、以下の方法によって個々に測定した。

熔融流動指数 MFI 230/5 は DIN 53.735 に従って測定する。これは  $\text{g/10 分}$  の単位で示す。

分子量分布  $M_w/M_n$  は、溶剤として 1,2-ジク

ロロベンゼンを用いて 150℃でゲルパーミッシ  
ョン-クロマトグラフィーによって測定する。

#### [実施例]

##### 固体のチタン触媒成分の製造:

9.52g (100 mmol)の塩化マグネシウム無水物、  
50 cm<sup>3</sup>のデカンおよび46.8 cm<sup>3</sup> (300 mmol)の  
2-エチルヘキシルアルコールを 130℃で 2時間  
反応させ、その時間の間に塩化マグネシウムが  
溶解する。2.22g(15.0 mmol)の無水フタル酸を  
この溶液に添加する。この混合物を、無水フタ  
ル酸が溶解するまで更に 1時間 130℃で攪拌す  
る。得られる溶液を室温に冷却しそして 1時間  
にわたって400cm<sup>3</sup>(3.6 mol)の四塩化チタンに  
-20℃で滴加する。その後に混合物を 4時間に  
わたって 110に加熱する。110℃の温度が達成  
された時に5.36 cm<sup>3</sup>(25.0 mmol)のジイソブチ  
ルフラートを追加する。この混合物を更に 2  
時間攪拌しながらこの温度を維持する。次いで  
この反応混合物を熱い間に濾過し、そして固体  
成分を 400cm<sup>3</sup>の四塩化チタン中に再懸濁させ、

100℃で2時間反応させる。この固体を次いで  
熱時濾過によって集め、デカンおよびヘキサン  
にて 100℃で、チタン化合物がもはや洗浄溶剤  
中に検出できなくなるまで洗浄する。

このようにして得られる固体触媒成分(A)は  
ヘキサンに懸濁させた状態で貯蔵する。この懸  
濁物の若干を触媒の組成を検査する為に乾燥す  
る。分析にて2.5重量%のチタン、56.4重量%  
の塩素、17.5重量%のマグネシウムおよび21.0  
重量%のジイソブチルフラートが得られた。

##### 重合:

羽根型攪拌機を備えた70 dm<sup>3</sup>の容量の反応器  
中に15 Nm<sup>3</sup>の水素および40dm<sup>3</sup>の液状プロピ  
レンを最初に導入し、200 mmolのトリエチルア  
ルミニウム、20 mmolのフェニルトリエトキシ  
シラン、20 mmolのシクロヘキシルメチルジメ  
トキシシランおよび2.83 cm<sup>3</sup>の上記触媒懸濁物  
(約0.04mmolのTi)を配量供給する。次いで反  
応器内容物を70℃に加熱し、この温度に60分間  
維持する。この混合物を冷却しそして過剰の単

量体を蒸発させた後に、2.42 kgのポリプロピ  
レンが得られる。この重合体は19.5g/10分のMP  
I 230/5、1.8重量%のキシレン溶解性成分含  
有量および4.7のM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>値を有している。

##### 比較例 A

37 Nm<sup>3</sup>のH<sub>2</sub>を最初に導入しそして二種類の  
シランを40 mmolのフェニルトリエトキシシ  
ランに交換することを除いて実施例を繰り返す。  
13.5 g/10分のMFI 230/5、2.7重量%の溶解  
性成分含有量および7.2のM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>値を有して  
いる重合体 1.28 kgが得られる。

##### 比較例 B

用いたシランを40mmolのシクロヘキシルメチ  
ルジメトキシシランに代えたことをのいぞいて、  
比較例 Aを繰り返す。17.4 g/10分のMFI 230/  
5、2.4重量%の溶解性成分含有量および7.3  
のM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>値を有している重合体 1.66 kgが得  
られる。

代理人 江 崎 光 好

代理人 江 崎 光 史

#### 手続補正書

平成 1年 7月18日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

##### 1. 事件の表示

平成1年特許願第146528号

##### 2. 発明の名称

「ポリプロピレンの製造方法」

##### 3. 補正をする者

事件との関係 出願人

名称 ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト

##### 4. 代理人

住所 番105東京都港区虎ノ門二丁目8番1号

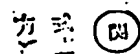
(虎の門電気ビル)

(電話03(502)1476(代表))

氏名 弁理士(4013)江 崎 光 好

##### 5. 補正の対象

(1) 明細書の全文



## 6. 補正の内容

- (1) 明細書全文を別紙の通り補正致します。  
(発明の名称は変更なし)

## 明細書

## 1. 発明の名称 ポリプロピレンの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

- 1) マグネシウムハロゲン化物を最初に少なくとも一つの電子供与体とそしてその後で式



[式中、R'は炭素原子数 2~10のアルキル基を、X はハロゲン原子を意味しそして nは 0 ~4 の数である。]

で表される四価のチタン化合物と芳香族カルボン酸のエステルの存在下に反応させることによって得られる遷移金属成分(成分A)、ハロゲン不含のアルミニウム有機化合物(成分B)および立体調整剤としての有機珪素化合物(成分C)より成る触媒の存在下に、懸濁状態でまたは気相での40~100℃の温度および1~49 barの圧力でのプロピレンの単独重合またはプロピレンと炭素原子数 4~10の1-オレフィンとの共重合によってポリプロピレンを製造するに当たって、重合を、Si-O-C-結合を持つ二種類の互いに異

なる有機珪素化合物を立体調整剤(成分CおよびD)として含有する触媒の存在下に実施することを特徴とする、上記ポリプロピレンの製造方法。

- 2) 成分Cとしてシクロヘキシルメチルジメトキシシランを使用しそして成分Dとしてフェニルトリエトキシシランを用いる請求項1に記載の方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## [発明の利用分野]

本発明は狭い分子量分布および良好な加工性を有するポリプロピレンの製造方法に関する。

## [従来技術]

良好なアイソタクチック性および高い収率を持つポリプロピレンが得られる触媒系は公知である(ドイツ特許出願公開第3,241,999号明細書参照)。この触媒系は以下の成分(A)、(B)および(C)より成る:

- (A) マグネシウム、チタン、ハロゲンおよびエステルを含有する固体成分; 但しこの成分は

少なくとも一種の電子供与体(D)の存在下に(i)マグネシウム化合物の溶液を(ii)液状のチタン化合物と接触させることによって得られそしてこの固体生成物(A)の形成の間または形成の後でエステル(E)と接触させる。

- (B) 周期律表第I~III族の金属の有機金属化合物および

- (C) Si-O-C-結合またはSi-N-C結合を含有する有機珪素化合物。

しかしながらこの触媒を用いて得られる重合体は、その分子量分布の為に、重合に続く加工段階、例えば熱分解によって補正しなければならない、多くの加工法、例えば射出成形にとって不利な流動性を有している。

更に、塩化マグネシウム無水物をエステル、エーテルまたはアルコキシシラン化合物、チタンハロゲン化合物および有機アルミニウム化合物との反応によって得られる触媒系も公知である(特公昭(JP)58-65709参照)。この触媒によっ

て得られるポリプロピレンの分子量分布は狭いが、そのアイソタクチック性が未だ不十分である。

マグネシウム、チタン、珪素およびアルミニウムの化合物から製造される他の触媒は狭い分子量分布および良好なアイソタクチック性を有するポリオレフィンをもたらす(特公昭(JP)62-179,511参照)。

更に、塩化マグネシウム、四塩化チタンおよび電子供与体、助触媒としてのトリアルキルアルミニウムおよび追加的な二種類の異なる立体調整剤より成る固体を含有する触媒系も公知である(ヨーロッパ特許出願公開第155,716号明細書参照)。この触媒系は許容し得る重合活性を有するが、立体特異性が満足なものでない。  
[発明が解決しようとする課題]

それ故に本発明の課題は狭い分子量分布および高いアイソタクチック性を持つポリプロピレンを高収率でもたらす触媒系を見出すことである。

力でのプロピレンの単独重合またはプロピレンと炭素原子数4~10の1-オレフィンとの共重合によってポリプロピレンを製造するに当たって、重合を、Si-O-C-結合を持つ二種類の互いに異なる有機珪素化合物を立体調整剤(成分CおよびD)として含有する触媒の存在下に実施することを特徴とする、上記ポリプロピレンの製造方法に関する。

成分(A)の製造の為には、ハロゲン化マグネシウム無水物、例えば塩化マグネシウムまたは臭化マグネシウム、特に塩化マグネシウムを使用する。

ハロゲン化マグネシウムと電子供与体との反応の生成物は、不活性溶剤の存在下に自公知の方法で、例えばハロゲン化マグネシウムを共反応成分の溶液中で加熱することによってまたはMgハロゲン化物を液状共反応成分中に懸濁させることによって製造される。

用いるハロゲン化マグネシウムと電子供与体化合物とのモル比は2:1より大きい。(3~15)

#### [発明の構成]

本発明者は、ハロゲン化マグネシウム、電子供与体、チタン化合物、トリアルキルアルミニウムおよび立体調整剤としての二種類の異なる有機珪素化合物を基材とする触媒系が上記の課題を達成し得ることを見出した。

それ故に本発明は、マグネシウムハロゲン化物を最初に少なくとも一つの電子供与体としてその後で式



[式中、R'は炭素原子数2~10のアルキル基を、Xはハロゲン原子を意味しそしてaは0~4の数である。]

で表される四価のチタン化合物と、芳香族カルボン酸のエステルの存在下に反応させることによって得られる遷移金属成分(成分A)、ハロゲン不含のアルミニウム有機化合物(成分B)および立体調整剤としての有機珪素化合物(成分C)より成る触媒の存在下に、懸濁状態または気相での40~100℃の温度および1~49 barの圧

:1のモル比が有利であり、(4.5~8):1のモル比が特に有利である。

使用する電子供与体化合物は、炭素原子数1~20のモノカルボン酸エステル、炭素原子数1~20の脂肪酸カルボン酸、炭素原子数4~20の無水カルボン酸、炭素原子数3~20のケトン類、炭素原子数2~16の脂肪酸エーテル類、炭素原子数3~20の脂肪酸カルボナート類、炭素原子数3~20のアルコキシ基を持つアルコール類、炭素原子数3~20のアリールオキシ基を持つアルコール類、有機基の炭素原子数が1~10のSi-O-C結合含有の有機珪素化合物および有機基の炭素原子数が1~10のP-O-C結合含有の有機リン化合物がある。

適する電子供与体の例にはメチルペンタノール、2-エチルヘキサノール、2-エチルヘキサノ酸および無水フタル酸がある。

攪拌機、加熱装置および保護ガス雰囲気(N<sub>2</sub>、Ar)を備えた反応器を反応に使用する。最初に導入する反応媒体は重合にも使用される分散剤

が有利である。適する分散剤には脂肪族または脂環式炭化水素、例えばブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、イソオクタンおよび芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエンおよびキシレンがある。酸素、硫黄化合物および湿気を注意深く除いた石油留分および水素化ジゼル油留分も使用することができる。分散剤は二重結合を持つあらゆる化合物を含有してはならない。反応は 0~200 °C、特に 30~150 °C の温度で実施する。

反応成分の反応性に依存して、反応時間は 0.5~5 時間、特に 1~3 時間である。得られる溶液を次いで冷却する。

この方法で得られる錯塩を、式  $TiX_n(OR^1)_4-n$  (式中、 $R^1$  は炭素原子数 2~10 のアルキル基を、 $X$  はハロゲン原子、特に塩素原子を意味しそして  $n$  は 0~4、特に 2~4 の整数である。) で表される四価のチタン化合物と直接的に反応させる。この化合物の数種の混合物を使用す

例えばジエチルフタレートまたはジイソブチルフタレートである。

この方法で製造される触媒成分(A) から、不活性化炭化水素にて 0~100 °C、特に 10~50 °C の温度で繰り返し洗浄することによって可溶性の不純物、例えば金属またはハロゲン化合物を最後に分離する。

適するハロゲン不含の有機アルミニウム化合物(成分B)は、特に式  $AlR_3$  (式中、 $R$  は炭素原子数 1~10 のアルキル基を意味する) で表される分岐した無置換のアルキルアルミニウム化合物、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムおよびトリジイソブチルアルミニウムがある。別の適する化合物には、トリイソブチルアルミニウムまたはジイソブチルアルミニウム-ヒドリドとイソブレンとの反応の生成物がある。このものはイソブレンアルミニウムの名称で市販されている。トリエチルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムが特に適している。

ることができる。

有利な化合物の例には、 $TiCl_4$ 、 $TiCl_3(OEt)$ 、 $TiCl_2(O-iPr)$ 、 $TiCl_2(OEt)_2$ 、 $TiCl_2(O-iPr)_2$ 、 $TiCl_2(O-CH_2CH_3)_2$ 、 $TiCl_2(O-iBu)$ 、 $Ti(OEt)_4$ 、 $Ti(O-Pr)_4$  または  $Ti(O-iPr)_4$  がある。

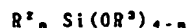
非常に特に有利な化合物は  $TiCl_4$ 、 $TiCl_2(OEt)_2$  および  $Ti(OEt)_4$  またはこれら化合物の混合物である。

上記の反応においてチタン化合物は、錯塩中のマグネシウムの 1 グラム原子を基準として、0.1~2 モル、特に 0.8~1.8 モル使用する。

反応温度は 30~150 °C、特に 60~120 °C であり、反応時間は 30 分から数時間まで、特に 1~5 時間である。

反応はポリヒドロキシ化合物のエステル、特に炭素原子数 6~16 の芳香族ポリヒドロキシ化合物と炭素原子数 1~12 の脂肪族カルボン酸とのエステルの存在下を実施する。この種の有利な化合物はフタル酸と炭素原子数 1~10 の脂肪族-または芳香族アルコールとのジエステル、

触媒成分(C) および(D) は式



(式中、 $R^2$  は炭素原子数 1~10 のアルキル基、炭素原子数 5~12 のシクロアルキル基、炭素原子数 6~20 のアリール基、炭素原子数 1~10 のアルケニル基、炭素原子数 1~10 のハロアルキル基または炭素原子数 1~10 のアミノ基を意味し、 $R^3$  は炭素原子数 1~10 のアルキル、炭素原子数 5~12 のシクロアルキル基、炭素原子数 6~20 のアリール基、炭素原子数 1~10 のアルケニル基または炭素原子数 2~16 のアルコキシアルキル基を意味し、そして  $n$  は整数を意味しそして  $R^2$  基または  $(4-n)$  個の  $OR^3$  基は互いに同じでも異なってもよい。

化合物(C)および(D)の例は、有機珪素化合物、例えばトリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、エチルト

リメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロビルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロビルトリエトキシシラン、クロロプロビルトリエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、ジ-n-オクチルジメトキシシラン、ジ-n-オクチルジエトキシシラン、i-オクチルトリメトキシシラン、i-オクチルトリエトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジブチルジエトキシシラン、ジ-i-ブチルジメトキシシラン、ジ-i-ブチルジエトキシシラン、ジ-t-ブチルジメトキシシラン、ジ-t-ブチルジエトキシシラン、i-ブチルトリメトキシシラン、i-ブチルトリエトキシシラン、ジ-p-トルイルジメトキシシラン、ジ-p-トル

イルジエトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジエトキシシラン、エチルトリイソプロボキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、エチルシリケート、ブチルシリケート、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリルオキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシシランおよびフェニルジエトキシジエチルアミノシランがある。

これらの内、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、エチルシリケート、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランおよびメチルフェニルジメトキシシランが殊に

有利である。

ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシランおよびフェニルトリエトキシシランが特に有利である。

成分(D)は成分(C)と常に相違している。

成分(A)は不活性の炭化水素中に懸濁した状態または場合によっては懸濁剤の除去後に乾燥した状態でプロピレンを重合するのに使用する。プロピレンとエチレンおよび/または炭素原子数4~10で一つ以上の二重結合を持つ1-オレフィン、例えば1-ブテン、イソブテン、1-ヘキセンまたは1,3-ブタジエンとの共重合も同様に可能である。

本発明の方法は、気相、液状単量体中または不活性で且つ反応温度、大気圧のもとで液体である溶剤中で一段階または数段階で実施することができる。この反応は連続的にもまたはバッチ法でも実施することができる。重合は液状単

量体中で実施するのが有利である。

触媒濃度はプロピレン重合にとって慣用の水準を選択する。それ故に成分Aの濃度は、チタンを基準として0.001~1 mmol/dm<sup>3</sup>、殊に0.001~0.1 mmol/dm<sup>3</sup>である。

成分(B)は0.001~5 mmol/dm<sup>3</sup>、特に0.1~5 mmol/dm<sup>3</sup>の濃度で導入し、成分(C)は0.003~2 mmol/dm<sup>3</sup>、特に0.03~1.2 mmol/dm<sup>3</sup>の濃度でそして成分(D)は0.003~2 mmol/dm<sup>3</sup>、特に0.03~1.2 mmol/dm<sup>3</sup>の濃度で最初に導入する。成分(C)と(D)との間のモル比はここでは1:99~99:1の広い範囲で変えることができる。2

0:80~80:20のモル比が特に好ましい。重合は液状のプロピレン、固体触媒成分を不活性懸濁剤に懸濁させた懸濁液および他の液状触媒成分を適当な反応容器にポンプ供給することによって実施する。この反応容器はオートクレーブ、慣用の反応器または巻型の管状反応器であり、通例の如く組み込み型攪拌機または循環式ポンプによって充分な攪拌を確実にする。

反応熱はジャケットでの冷却、容器中に組み込まれた内部冷却手段または蒸発冷却によって行う。

単量体並びに懸濁剤として使用される液状プロピレン自体は、色々な量の低沸点の、溶解した不活性成分、例えばプロパンまたは窒素を含有していてもよい。これらはこの方法で製造される生成物に影響を及ぼさない。

40~100℃の反応温度、特に50~75℃の反応温度を維持する。圧力は1~49 bar、殊に20~35barである。

重合体に望まれる分子量の調整は反応混合物に水を添加することによって行う。添加量は、製造される生成物が0.05~5000g/10分の溶融流動指数 MFI 230/5を有するように調製する。

重合を実施した後に、製造された重合体を懸濁剤および他の可溶性反応生成物から分離する。これは、この目的に適する耐圧装置中で、例えば加圧フィルター、沈澱塔、遠心分離機またはデカンター中での濾過、デカンテーションまた

は遠心分離することによって行うことができる。可溶性反応生成物を完全に除く為には、この分離よりも前に、懸濁物を新鮮な液状プロピレンで向流洗浄に委ねる洗浄段階を先行させてもよい。同様に洗浄および分離は、これら両方の操作が例えば向流原理で運転される洗浄および沈澱塔で実施される単一の装置において実施することもできる。この場合には、重合体粉末を実質的に純粋な懸濁剤中に懸濁させた非常に濃厚な懸濁物を塔の下端から引き出す。

本発明に従って用いる触媒が非常に高い活性である結果として、一般に触媒残留物を除く必要がない。しかしながら触媒残留物が極めて僅かしか含まれないことを望む場合には、第二の重合段階と分離段階との間に更に、有機アルミニウム化合物を分解しそして同時に重合体粉末中に含まれるハロゲン化マグネシウムを錯塩化する水素酸の化合物の添加によって50~80℃、殊に60~70℃の温度で行う触媒残留物の改善された除去が行われる容器を連結する。この種の

化合物の例には例えば高級脂肪族カルボン酸、例えば2-エチルヘキサン酸が適している。

液状成分の分離後に得られるプロピレンで湿った重合体粉末を今度は完全に乾燥する。

従って、本発明の方法は高い触媒収率および高いアイソタクチック性を持つプロピレン単重合体および、共重合体を製造することを可能とし、触媒成分(C) および(D) およびそれらの濃度比の適切な選択によって重合体の分子量分布を調整することを可能とする。

以下の実施例に従って製造される重合体の性質は、以下の方法によって個々に測定した。

溶融流動指数 MFI 230/5は DIN 53,735 に従って測定する。これはg/10分の単位で示される。

分子量分布  $M_w/M_n$  は、溶剤として1,2-ジクロロベンゼンを用いて150℃でゲルパーミッシュン-クロマトグラフィーによって測定する。

#### [実施例]

##### 固体のチタン触媒成分の製造:

9.52g (100 mmol)の塩化マグネシウム無水物、

50 cm<sup>3</sup>のデカンおよび46.8 cm<sup>3</sup> (300 mmol) の2-エチルヘキシルアルコールを130℃で2時間反応させ、その時間の間に塩化マグネシウムが溶解する。2.22g (15.0 mmol)の無水フタル酸をこの溶液に添加する。この混合物を、無水フタル酸が溶解するまで更に1時間130℃で攪拌する。得られる溶液を室温に冷却しそして1時間にわたって400cm<sup>3</sup> (3.6 mol) の四塩化チタンに-20℃で滴加する。その後混合物を4時間にわたって110に加熱する。110℃の温度が達成された時に5.36 cm<sup>3</sup> (25.0 mmol) のジイソブチルフラートを添加する。この混合物を更に2時間攪拌しながらこの温度を維持する。次いでこの反応混合物を熱い間に濾過し、そして固体成分を400cm<sup>3</sup>の四塩化チタン中に再懸濁させ、100℃で2時間反応させる。この固体を次いで熱濾過によって集め、デカンおよびヘキサンにて100℃で、チタン化合物がもはや洗浄溶剤中に検出できなくなるまで洗浄する。

このようにして得られる固体触媒成分(A)を

へキサンに懸濁させた状態で貯蔵する。この懸濁物の若干を触媒の組成を検査する為に乾燥する。分析にて2.5重量%のチタン、56.4重量%の塩素、17.5重量%のマグネシウムおよび21.0重量%のジイソブチルフタレートが得られた。

#### 重合:

羽根型攪拌機を備えた70 dm<sup>3</sup>の容量の反応器中に15 Nd<sup>3</sup>の水素および40dm<sup>3</sup>の液状プロピレンを最初に導入し、200 mmolのトリエチルアルミニウム、20 mmolのフェニルトリエトキシシラン、20 mmolのシクロヘキシルメチルジメトキシシランおよび2.83 cm<sup>3</sup>の上記触媒懸濁物(0.04mmolのTiに相当する)を相前後して配量供給する。次いで反応器内容物を70℃に加熱し、この温度に60分間維持する。この混合物を冷却しそして過剰の単量体を蒸発させた後に、2.42 kgのポリプロピレンが得られる。この重合体は19.5g/10分のMFI 230/5、1.8重量%のキシレン溶解性成分含有量および4.7のM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>値を有している。

#### 比較例 A

37 Nd<sup>3</sup>のH<sub>2</sub>を最初に導入しそして二種類のシランを40 mmolのフェニルトリエトキシシランに交換することを除いて実施例を繰り返す。13.5 g/10分のMFI 230/5、2.7重量%の溶解性成分含有量および7.2のM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>値を有している重合体1.28 kgが得られる。

#### 比較例 B

用いたシランを40mmolのシクロヘキシルメチルジメトキシシランに代えたことを除いて、比較例Aを繰り返す。17.4 g/10分のMFI 230/5、2.4重量%の溶解性成分含有量および7.3のM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>値を有している重合体1.66 kgが得られる。

代理人 江崎 光 好

代理人 江崎 光 史